

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173754

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C23C 2/06
C22C 18/00
C22C 38/00
C23C 2/04
C23C 2/40
// C22C 38/14

(21)Application number : 2001-305608

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 01.10.2001

(72)Inventor : TOBIYAMA YOICHI
SAKAGUCHI SHUICHI
KATO CHIAKI
IKEDA TOMOMASA
ISHII KAZUhide

(30)Priority

Priority number : 2000301528 Priority date : 29.09.2000 Priority country : JP

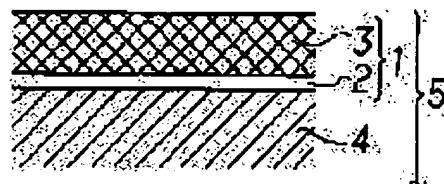
(54) HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

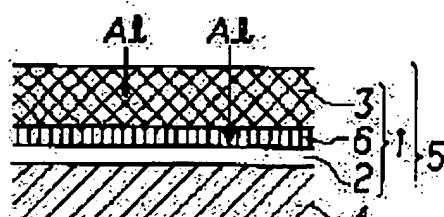
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot-dip galvanized steel sheet having excellent plating adhesion as well as excellent spot weldability, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: In the hot-dip galvanized steel sheet: a hot-dip galvanizing layer is provided to at least one side of a steel sheet containing 1-20 mass ppm B and/or 0.010-0.050 mass% P and/or the total Al quantity X (g/m²) in the plating layer, Al quantity Y (g/m²) in an Fe-Al intermetallic compound existing in the interface between the plating and the steel sheet, and coating weight W (g/m²) satisfy inequalities $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ and 0.10

(a)



(b)



$\leq X-0.0012W$, respectively. The method for manufacturing the hot-dip galvanized steel sheet can also be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP02002173754A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002173754 A

TITLE: HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: June 21, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| TOBIYAMA, YOICHI | N/A |
| SAKAGUCHI, SHUICHI | N/A |
| KATO, CHIAKI | N/A |
| IKEDA, TOMOMASA | N/A |
| ISHII, KAZUHIDE | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------|---------|
| KAWASAKI STEEL CORP | N/A |

APPL-NO: JP2001305608

APPL-DATE: October 1, 2001

PRIORITY-DATA: 2000301528 (September 29, 2000)

INT-CL (IPC): C23C002/06, C22C018/00 , C22C038/00 , C23C002/04 , C23C002/40 , C22C038/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot-dip galvanized steel sheet having excellent plating adhesion as well as excellent spot weldability, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: In the hot-dip galvanized steel sheet: a hot-dip galvanizing layer is provided to at least one side of a steel sheet containing 1-20 mass ppm B and/or 0.010-0.050 mass% P and/or the total Al quantity X (g/m²) in the plating layer, Al quantity Y (g/m²) in an Fe-Al intermetallic compound existing in the interface between the plating and the steel sheet, and coating weight W (g/m²) satisfy inequalities $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ and $0.10 \leq X-0.0012W$, respectively. The method for manufacturing the hot-dip galvanized steel sheet can also be

provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] B -- 1 - 20massppm and/or, P -- 0.010 - 0.050mass% -- hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having a hot-dip-zincing layer at least on one side of the steel plate to contain.

[Claim 2] Amount of aluminum:Y (g/m²) in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in the total amount of aluminum:X in the plating layer per plating adhesion unit area (g/m²), and the plating / steel plate interface per plating adhesion unit area at least at one side of a steel plate, and plating coating weight:W per plating adhesion unit area (g/m²) are the following formula (1). And (2) Hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having the hot-dip-zincing layer to satisfy account $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (1) $0.10 \leq X-0.0012W$ (2) -- [Claim 3] B -- 1 - 20massppm and/or, P -- 0.010 - 0.050mass% -- at least on one side of the steel plate to contain The total amount of aluminum in the plating layer per plating adhesion unit area : X (g/m²), amount [in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in the plating / steel plate interface per plating adhesion unit area] of aluminum: -- Y (g/m²) and plating coating weight [per plating adhesion unit area]: -- W (g/m²) -- the following type (1) And (2) The hot-dip-zincing layer to satisfy The hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having.

account $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (1) $0.10 \leq X-0.0012W$ (2) -- [Claim 4] A steel plate is set to the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which galvanizes by pulling up after being immersed in a melting zinc plating bath, and it is plating bath bath temperature:Tb. (degree C) and invasion board temperature:Te to a plating bath (degree C) and aluminum concentration in a plating bath: NA1 (mass%) is the following formula (3). - (5) The manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by giving hot dip zincing to a steel plate under the conditions to satisfy.

account $0 \leq Te-Tb \leq 50$ (3) $1000NA1+300 \leq Tb \leq 1000NA1+350$..(4) $0.12 \leq NA1$ (5) -- [Claim 5] B -- 1 - 20massppm In the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which galvanizes by pulling up the steel plate to contain after being immersed in a melting zinc plating bath and/or, P -- 0.010 - 0.050mass% -- Plating-bath bath temperature: Tb (degree C) and invasion board temperature:Te to a plating bath (degree C) and aluminum concentration in a plating bath: NA1 (mass%) is the following formula (3). The manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by giving hot dip zincing to a steel plate under the conditions with which are satisfied of - (5).

Account $0 \leq Te-Tb \leq 50$ (3) $1000NA1+300 \leq Tb \leq 1000NA1+350$.. (4) $0.12 \leq NA1$ (5)

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in spot welding nature and plating adhesion especially, and its manufacture approach about the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet used for automobiles.

[0002]

[Description of the Prior Art] The zinc system plating steel plate is put in practical use regardless of in and outside the country as a rust-proofing steel plate for automobiles for the outstanding sacrifice anti-corrosiveness. Especially, its manufacturing cost is cheap, and since a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet and an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet have high corrosion resistance, the rust-proofing steel plate for current automobiles is in use [a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet].

[0003] Spot welding nature is mentioned as one of the engine performance of the zinc system plating steel plate which poses a problem by the automobile production process. As everyone knows, the close relation to plating coating weight is weldable, and weldability improves by coating weight reduction. However, if you think that he will give plating coating weight required in order to secure corrosion resistance sufficient as a steel plate for automobiles, the spot welding nature of a galvanized steel sheet is inferior by the comparison with cold rolled sheet steel without plating etc.

[0004] About the spot welding nature improvement of a zinc system plating steel plate, some proposals [like] shown below from the former are made. For example, in JP,63-230861,A, it is ZnO to the front face of a galvanized steel sheet. Much proposals which are going to improve spot welding nature by the technique of improving spot welding nature being indicated by giving the oxide film made into a subject, in addition giving an oxide skin to the surface of zinc system plating are indicated.

[0005] Moreover, recently, they are the amount of metal Zn of a plating maximum surface, and aluminum 2O₃. JP,10-330902,A which specified the amount, JP,2000-73183,A which specified the ratio of the amount of oxide films and the amount of Zn oxide films in an oxide film, and the amount of aluminum oxide films are indicated. However, the above-mentioned technique is mainly a technique for an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

[0006] That is, a plating layer is [the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (non-alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet) with which a plating layer mainly consists of a pure zinc layer even if it is the same melting system galvanized steel sheet, and] Zn-Fe. With the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which consists of an intermetallic compound, the welding behavior at the time of the spot welding differs fundamentally, and the problem that it is remarkably inferior compared with it of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the weldability of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

[0007] About the relation between the spot welding nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and the description of a plating layer, if some relation between the amount of aluminum under plating and spot welding nature is reported, the spot welding nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the close relation to the amount of aluminum under plating and the amount of aluminum increases, it

is reported that spot welding nature deteriorates. On the other hand, since the problem on the appearance quality of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet based on the dross adhesion which was a problem conventionally is being solved in recent years, instead of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was the mainstream of the rust-proofing steel plate for automobiles conventionally, the opportunity as which a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (non-alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet) is adopted as a rust-proofing steel plate for automobiles has grown.

[0008] The hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is advantageous also in manufacturing cost in order not to perform alloying processing, and the elongation of the need as a future rust-proofing steel plate for automobiles is expected. Therefore, it is anxious for the improvement of the spot welding nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet as a performance problem. As described above, it can be improved by reducing the amount of aluminum under plating by the spot welding nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

[0009] However, originally, addition of aluminum of a under [a plating bath] is performed for reservation of plating adhesion, and reducing the amount of aluminum under plating below to the predetermined level may cause degradation of plating adhesion. That is, when a Fe-aluminum intermetallic compound exists, generation of a Fe-Zn alloy layer is controlled, good plating adhesion is secured, but if aluminum concentration in a plating layer falls so that generation of a Fe-aluminum intermetallic compound is inadequate, a Fe-Zn alloying reaction will advance and plating adhesion will deteriorate.

[0010] Therefore, in the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, the improvement of spot welding nature and reservation of plating adhesion were technical problems which carry out phase conflict, and were technically difficult to improve spot welding nature, where plating adhesion is maintained good conventionally.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the trouble of the above mentioned conventional technique, and aims at offering the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in both spot welding nature and plating adhesion, and its manufacture approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons are the following knowledge (1), as a result of considering wholeheartedly the spot welding nature improvement of the above mentioned hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. (2) (3) It resulted in a header and this invention.

(1) In the case of hot dip zincing It is 1 - 20massppm to a steel plate. Continuation RBI nature can be remarkably raised by adding B or adding P of 0.010 - 0.050mass %.

[0013] (2) total amount [in the plating layer per plating adhesion unit area] of aluminum: -- amount [in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in X, and the plating / steel plate interface per plating adhesion unit area] of aluminum: -- Y and plating coating weight [per plating adhesion unit area]: -- by specifying relation with W, where good plating adhesion is secured, spot welding nature is improvable.

[0014] (3) The above-mentioned hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is plating bath bath temperature: Tb. And invasion board temperature to a plating bath: Te aluminum concentration in a plating bath: It is possible to manufacture by specifying relation with NA1. That is, the 1st invention is 1 - 20massppm about B. And/or, it is the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having a hot-dip-zincing layer at least on one side of the steel plate to carry out 0.010 -0.050mass % content about P.

[0015] The 2nd invention at least on one side of a steel plate Moreover, the total amount of aluminum: X in the plating layer per plating adhesion unit area (g/m²), The amount of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in the plating / steel plate interface per plating adhesion unit area : Y (g/m²), And plating coating weight per plating adhesion unit area: W (g/m²) is the following formula (1). And (2) It is the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having the hot-dip-zincing layer to satisfy.

[0016] $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (1) $0.10 \leq X-0.0012W$ (2) The 3rd invention is 1 -

20massppm about B again. P 0.010 -0.050mass % content and/or, at least on one side of the steel plate to carry out The total amount of aluminum in the plating layer per plating adhesion unit area : X (g/m²), The amount of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in the plating / steel plate interface per plating adhesion unit area : Y (g/m²), And plating coating weight per plating adhesion unit area: W (g/m²) is the following formula (1). And (2) It is the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by having ***** to satisfy.

[0017] $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (1) $0.10 \leq X-0.0012W$ (2) In the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which galvanizes again by the 4th invention pulling up a steel plate after being immersed in a melting zinc plating bath Plating-bath bath temperature: Tb (degree C) and invasion board temperature: Te to a plating bath (degree C) and aluminum concentration in a plating bath: NA1 (mass%) is the following formula (3). - (5) It is the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by giving hot dip zinking to a steel plate under the conditions with which are satisfied of all.

[0018]

$0 \leq Te-Tb \leq 50$ (3) $1000NA1+300 \leq Tb \leq 1000NA1+350$ (4) 0.12

$\leq NA1$ (5) The 5th invention is 1 - 20massppm about B again. P 0.010 -0.050mass % content And/or, after immersing the steel plate to carry out in a melting zinc plating bath, It sets to the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which galvanizes by pulling up, and is plating bath bath temperature: Tb. (degree C), Invasion board temperature to a plating bath: Te (degree C) and aluminum concentration in a plating bath: NA1 (mass%) is the following formula (3). - (5) It is the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by giving hot dip zinking to a steel plate under the conditions with which are satisfied of all.

[0019]

$0 \leq Te-Tb \leq 50$ (3) $1000NA1+300 \leq Tb \leq 1000NA1+350$.. (4) $0.12 \leq NA1$

(5) [0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. this invention persons resulted the following knowledge in a header and this invention, as a result of examining wholeheartedly a technical problem which is called the improvement in the spot welding nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (: GI, a non-alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet), and reservation of plating adhesion and which carries out phase conflict, in order to solve said technical problem.

[0021] That is, it is a characteristic phenomenon at the time of the spot welding of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, The galvanization layer which dissolved with energization heating is an electrode and melting Zn-Cu. An alloy is generated, this infiltrates into the ferrite grain boundary of a base material, and it happens to become easy to weld an electrode with a steel plate. Furthermore, it is this phenomenon, A part of electrode tip adheres to a steel plate side, The result that electrode consumption becomes intense is invited.

[0022] The above-mentioned phenomenon, It is notably discovered to a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet made from the super-low carbon steel plate developed in order to realize good workability especially. Above, Phenomenon in which it is thought that it originates in a kind of liquid metal brittleness, Since it is influenced by the cleanliness of a material grain boundary, the cleanliness of a grain boundary is considered that the way of a higher low-carbon steel plate becomes disadvantageous according to there being more little carbon which is a grain-boundary-segregation element.

[0023] In this invention, when various examination was carried out about the approach for controlling the above-mentioned phenomenon of degrading continuation RBI nature, it became clear that an improvement of weldability without degradation of the workability of a material was realized by making a steel plate contain the grain-boundary-segregation element of the specified quantity. That is, it is 1 - 20massppm into steel. By making P of B and/or 0.010 - 0.050mass % contain, the fall of the continuation RBI nature resulting from liquid metal brittleness was controlled, and it became clear that the continuation RBI nature of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet improves remarkably. B made to contain is 1massppm. It is because the following of the continuation RBI nature improvement effect is

inadequate, and they are 20massppm(s). It is because this effectiveness is saturated with **, so it becomes disadvantageous in cost. Moreover, it is because under 0.010mass(es) % of a continuation RBI nature improvement effect is [P made to contain] inadequate, and is because it becomes difficult this effectiveness is not only to saturate with 0.050mass(es) % **, but to secure sufficient workability of a material.

[0024] In addition, what contains Nb:0.0001 - 0.05mass% Ti:0.0001 - 0.10mass% C:0.0010 - 0.0050mass% as a material steel plate Si:0.005 - 0.050mass %, Mn:0.01-1.0mass %, and aluminum:0.02 - 0.05mass% in addition to Above B and P, and consists of remainder iron and an unescapable impurity is desirable. The reason is as follows.

C: Mainly target the panels of an automobile for a 0.0010-0.0050mass% this invention article. Good workability and the deep drawability which can also process a complicated configuration especially are demanded of the panel of an automobile as everyone knows in recent years. In order to secure such workability, as for the amount of C, it is desirable to make it less than [0.0050mass%]. Moreover, although a minimum is determined by the relation between this effectiveness and cost, it is desirable to carry out to more than 0.0010mass%.

[0025] Si: As for 0.005 - 0.050mass %Si, it is desirable for there to be an inclination for plating nature to deteriorate, when 0.050mass % is exceeded, and to carry out to below 0.050mass %. Moreover, although a minimum is determined by the relation between this effectiveness and cost, it is desirable to carry out to more than 0.005 mass%.

Mn: As for 0.01 - 1.0mass %Mn, it is desirable to consider as less than [1.0 mass%] from the fall of an r value and a corrosion resistance viewpoint. Moreover, although a minimum is determined by the relation between this effectiveness and cost, it is desirable to carry out to more than 0.01mass%.

[0026] aluminum: 0.02-0.05mass%aluminum has the desirable addition beyond 0.02mass% as a deoxidizer. Moreover, since inclusion will increase if many [too], considering as less than [0.05mass%] is desirable.

N whose Ti:0.0001-0.10mass%Ti is the deleterious material in steel -- TiN ***** -- in order to make it fix -- more than 0.0001mass% -- adding is desirable. Moreover, it is TiC if many [too]. Since it increases and workability is degraded, considering as less than [0.10mass%] is desirable.

[0027] Nb:0.0001-0.05mass%Nb -- NbC ***** -- in order to control hot-rolling crystal grain during hot-rolling and to make C fix -- more than 0.0001mass% -- adding is desirable. Moreover, if it adds too much, in order to reduce an r value as a detailed sludge, considering as less than [0.05mass%] is desirable. It became clear that continuation RBI nature furthermore differed remarkably by this invention if the descriptions of a plating layer differ even if a material steel plate is the same. Namely, it is melting Zn-Cu to a steel plate grain boundary at the time of the spot welding of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. It became clear to discover the phenomenon of permeating, so notably that aluminum concentration in melting zinc be high. aluminum concentration in this case means the concentration of aluminum which is dissolving in melting zinc.

[0028] Moreover, the bad influence to above-mentioned spot welding nature is not the total amount of aluminum in a plating layer but Fe-aluminum generated by plating / steel plate interface at the time of plating. Being influenced by the amount of intermetallic compounds became clear. That is, it is Fe-aluminum even if the amount of aluminum in a plating layer is the same plating. The plating with many amounts of intermetallic compounds is Fe-aluminum to the inside of melting zinc, when a galvanization layer dissolves and temperature rises more than the plating bath temperature at the time of hot-dip-zincing processing at the time of welding. In order that the saturation solubility of an intermetallic compound may go up, it begins to melt into melting zinc, and it becomes disadvantageous in order to raise aluminum concentration in the melting zinc which has a bad influence on weldability as a result.

[0029] On the other hand, if the amount of generation of a Fe-aluminum intermetallic compound decreases, the problem that plating adhesion deteriorates will arise. As a result of examining many things that the above-mentioned problem should be solved, when there were many amounts of aluminum in which the amount of generation of a Fe-aluminum intermetallic compound is incorporated in a plating layer at least as a result among this invention persons, they came to acquire the important

knowledge that good plating adhesion is securable.

[0030] Drawing of longitudinal section shows the layer structure of the hot-dip-zincing layer at the time of hot dip zincing to drawing 1. In addition, drawing 1 -- setting -- 1 -- in a plating layer and 2, a base steel plate (: material steel plate) and 5 show a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and, as for a Fe-aluminum intermetallic compound (:Fe-aluminum alloy layer) and 3, 6 shows a Fe-Zn intermetallic compound (:Fe-Zn alloy layer), as for a zinc layer (eta phase) and 4.

[0031] Usually, in hot dip zincing, when aluminum concentration under melting zinc plating bath is high, alloying hardly advances in the bath at the time of plating, but it is drawing 1 (a). The plating layer 1 consists of about two layers, the Fe-aluminum intermetallic compound (:Fe-aluminum alloy layer) 2 generated to plating / steel plate interface, and a zinc layer (eta phase) 3, so that it may be shown. On the other hand, in the plating conditions of this invention which carries out a postscript, even if it is the plating bath of high aluminum concentration, a Zn-Fe alloying reaction advances.

[0032] If aluminum concentration in the base steel plate 4 and the melting zinc which reacts is high when a Zn-Fe alloying reaction in the above-mentioned plating bath advances, it is drawing 1 (b). aluminum is incorporated inside the Zn-Fe alloy layer 6, and aluminum concentration of the whole plating layer comes to increase so that it may be shown. The cause by which plating adhesion deteriorates when there are few amounts of the Fe-aluminum intermetallic compound generated at the time of hot dip zincing is Zn-Fe generated in a plating bath. It is gamma phase and gamma 1 to the interface of an alloy layer and a steel plate. It is for a phase to generate.

[0033] However, the Zn-Fe alloy layer generated in a plating bath when it is the conditions that aluminum concentration in a plating bath is sufficiently high contains sufficient quantity of aluminum, and is gamma phase and gamma 1. Generation of a phase is controlled and plating adhesion good as a result can be secured now. Moreover, since there are few amounts of generation of the Fe-aluminum intermetallic compound which it actually remelts [intermetallic compound] at the time of welding, and raises aluminum concentration in melting zinc even if the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention which carries out a postscript contains a lot of aluminum in a metaphor plating layer, good spot welding nature is securable.

[0034] This invention offers the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in both spot welding nature and plating adhesion, and its manufacture approach based on the above-mentioned principle which this invention persons found out. Namely, the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is related with the description of a plating layer, and is the following formula (1). And (2) It is the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in both spot welding nature to satisfy and plating adhesion.

[0035] $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (1) $0.10 \leq X-0.0012W$ (2) In addition, it is the above-mentioned formula (1). (2) It sets. X: The amount W of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in plating / steel-plate interface per total amount [of aluminum] (g/m²)
Y: plating adhesion unit area in the plating layer per plating adhesion unit area (g/m²): The plating coating weight per plating adhesion unit area (g/m²) is shown.

[0036] As described above, in order to secure good spot welding nature, where aluminum incorporated in the plating layer was incorporated poses a problem. That is, what has the few amount of aluminum incorporated in the Fe-aluminum intermetallic compound among aluminum incorporated in addition to the above-mentioned eta phase serves as a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet possessing the good spot welding nature which does not control a Zn-Fe alloying reaction at the time of welding.

[0037] The amount of aluminum which is contained about the description of a plating layer in addition to eta phase according to this invention is said formula (2). A ratio with the amount of aluminum contained in addition to the amount of aluminum in a Fe-aluminum intermetallic compound and eta phase while it is satisfied is said formula (1). When it was the plating which is satisfied, it became clear that the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in both plating adhesion and spot welding nature is obtained.

[0038] Namely, the above mentioned formula (1) It is the formula (2) which the improvement effect of spot welding nature was not acquired, and described above when the value of $\{Y/(X-0.0012W)\}$ which

can be set exceeded 0.90. When the value of $\{X-0.0012W\}$ which can be set is less than 0.10, it becomes difficult to secure plating adhesion. In addition, the description of the plating layer described above in this invention is the following type (6). (7) It is still more desirable that it is satisfied.

[0039]

$0.10 \leq Y/(X-0.0012W) \leq 0.90$ (6) $0.10 \leq X-0.0012W \leq 0.50$ (7) In addition, it is the above-mentioned formula (6). (7) It sets. X: The amount W of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in plating / steel-plate interface per total amount [of aluminum] (g/m²) Y: plating adhesion unit area in the plating layer per plating adhesion unit area (g/m²): The plating coating weight per plating adhesion unit area (g/m²) is shown.

[0040] This is the above-mentioned formula (6). When the value of inner $\{Y/(X-0.0012W)\}$ is less than 0.10, The amount of Fe(s) which begins to melt from a steel plate at the time of hot dip zincing becomes superfluous, and it comes to lead to a lot of generating of dross. Moreover, the above-mentioned formula (7) When the inner value of $\{X-0.0012W\}$ exceeds 0.50, it is for the absolute magnitude of aluminum in a plating layer to increase too much, and for weldability to come to deteriorate.

[0041] although it is not what can define the plating coating weight of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention according to the corrosion resistance demanded, and receives especially a limit -- plating coating weight -- per steel plate one side (i.e., per [20] plating adhesion unit area - 300 g/m²) it is -- things -- desirable -- further 20 - 100 g/m² it is -- things are more desirable. When plating coating weight is less than two 20 g/m, corrosion resistance falls, and this is 300 g/m². When exceeding, the corrosion-resistant improvement effectiveness is saturated practically and is because it is not economical.

[0042] As the manufacture approach for obtaining the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention which formed the Zn-Fe alloy layer of the above mentioned high aluminum concentration, and regulated the amount of aluminum in a Fe-aluminum intermetallic compound, it is necessary to satisfy the following conditions. That is, it is in such a high condition that aluminum concentration of a plating bath can secure plating adhesion, and in order for a Zn-Fe alloying reaction to advance in a bath, beyond the temperature, i.e., bath temperature, from which alloying takes place [plating bath bath temperature] must be beyond predetermined temperature first.

[0043] As for this, the Zn-Fe alloying reaction rate of melting zinc and a steel plate is so quick that plating bath bath temperature is an elevated temperature, and the amount of generation of a Fe-aluminum intermetallic compound is because it is so few that plating bath bath temperature is high in the bath of same aluminum concentration further. However, not saying [that what is necessary is just to only merely raise bath temperature from a viewpoint which is the important main point of this invention of "securing aluminum concentration in the Zn-Fe alloy layer generated in a bath"] but plating bath bath temperature, and aluminum concentration in a plating bath are the following formula (4). And (5) It needs to be satisfied.

[0044]

$1000NAI+300 \leq Tb \leq 1000NAI+350$ (4) $0.12 \leq NAI$ (5) -- in addition -- the above-mentioned formula (4) (5) Inside and Tb : Plating bath bath temperature (degree C)

NAI: aluminum concentration in a plating bath (mass%)

[0045] That is, it sets to the manufacture approach of this invention, and is plating bath bath temperature: Tb. It is necessary to carry out beyond the value of $\{1000NAI+300\}$. This is the formula (1) which the amount of a Zn-Fe alloy layer decreased and described above while it balanced it when aluminum concentration in a plating bath became high, and the amount of generation of a Fe-aluminum intermetallic compound increased, when bath temperature was not made high. And (2) It is because the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to satisfy cannot be manufactured.

[0046] On the other hand, it is plating bath bath temperature: Tb. It is necessary to carry out to below the value of $\{1000NAI+350\}$. This is for the problem that the amount of the iron eluted from a steel plate will increase if plating bath bath temperature goes up too much, and the amount of generation of the dross in a bath increases remarkably to arise. Moreover, in the manufacture approach of this invention, it

is necessary to make aluminum concentration:NAI more than 0.12mass% during a plating bath.

[0047] This is because the amount of aluminum incorporated in addition to eta phase for maintaining the above mentioned good plating adhesion is not securable, when aluminum concentration:NAI is less than [0.12mass%] during a plating bath. In addition, aluminum concentration in a plating bath: From the reason for preventing weldability degradation by NAI incorporating aluminum more than an initial complement in a plating layer Considering as less than [0.5mass%] is more desirable.

[0048] In addition, aluminum concentration in a plating bath in this invention: It is the value which excepted the dross which shows the amount of aluminum (:aluminum concentration) actually dissolved by the bath temperature, and exists during a bath as a Fe-aluminum intermetallic compound in the zinc which is fusing the plating bath in NAI (mass%). Moreover, it sets to the manufacture approach of this invention, and plating bath bath temperature and the invasion board temperature to a plating bath are the following formula (3). It needs to be satisfied.

[0049] $0 \leq T_e - T_b \leq 50$ (3) -- in addition -- the above-mentioned formula (3) Inside and T_b : Plating bath bath temperature (degree C)

T_e : invasion board temperature to a plating bath (degree C)

[0050] That is, in the manufacture approach of this invention, it is necessary to make the difference { $T_e - T_b$ } of the invasion board temperature to a plating bath, and plating bath bath temperature into 0 degrees C or more and 50 degrees C or less. They are 30 degrees C or more and 50 degrees C or less more preferably. This is for the problem that the amount of generation of dross increases remarkably in the same reason with the bath temperature near the plate invasion section having fallen, the effectiveness of raising bath temperature more than constant temperature having been lost, and plating bath bath temperature having gone up too much, and invasion board temperature having described above when superfluously high when invasion board temperature was lower than bath temperature to arise.

[0051] in addition, Fe content in [the field of a non-alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (GI) in the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention to] a plating layer -- desirable -- less than [5mass%] -- it is more preferably desirable less than [2mass%] and that it is less than [1mass%] still more preferably. As mentioned above, although this invention was described, in the element with which the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is chosen from Mg, Cr, Mn, Co, nickel, etc. which are added for the purpose of the corrosion-resistant improvement in a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet into a plating layer, two or more sorts may be contained and one sort or the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which contains these elements in a plating layer is also included by the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention.

[0052] Moreover, in manufacture of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, although it is the purpose which secures the wettability of plating and elements, such as Pb, Sb, Bi, As, Cd, and Sn, may be added during a plating bath, in the manufacture approach of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention, one sort chosen from these elements during a melting zinc plating bath or two sorts or more may be contained. Moreover, especially in this invention, the steel type of a material steel plate does not receive a limit, either, and the mechanical property of a material steel plate, the component in steel, especially the manufacture approach, etc. are not restricted that what is necessary is just cold rolled sheet steel, hot rolled sheet steel, etc. which are used as a steel plate for automobiles.

[0053]

[Example] Hereafter, this invention is explained still more concretely based on an example.

(Examples 1-17, examples 1-5 of a comparison) It was made from the super-low carbon cold rolled sheet steel which becomes the presentation shown in Table 1, and hot dip zincing was given on the plating conditions shown in Table 2 in continuation hot-dip-zincing Rhine.

[0054] Next, it is related with the plating layer of the obtained hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and is $SbCl_3$ considering a plating layer as inhibitor. It dissolved in the added 5mass% hydrochloric acid, the solution was analyzed using inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy equipment (ICP), and the total amount of aluminum in the plating layer per plating adhesion unit area, the total amount of Fe(s) (Fe content), and the plating coating weight per plating adhesion unit area were

calculated.

[0055] Moreover, a plating steel plate is made immersed in a fuming nitric acid, a pure zinc layer and a Zn-Fe alloy layer are dissolved, after considering as the condition of having made only the Fe-aluminum intermetallic compound which exists in plating / steel plate interface remaining, a Fe-aluminum intermetallic compound is dissolved in a 5mass% hydrochloric acid like the above, and it is a solution. It analyzed by ICP and the quantum of the amount of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound per plating adhesion unit area was carried out.

[0056] the plating layer obtained above in Table 1 -- the measurement result of description is shown. Moreover, the number of continuation RBIs at the time of spot welding was investigated by the welding condition shown below to the obtained hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. In addition, the current value from which the diameter of a nugget the welding-current value in investigation of the number of continuation RBIs is indicated to be by $4x(t/2)$ to board-thickness: t (mm) is obtained: It is I1 (kA). And the minimum current value from which joining happens: I2 (kA) The average was used.

[0057] (Spot welding conditions :)

An electrode; DR mold, diameter of a tip: Outer-diameter: 16mm [6.0mmphi, radius-of-curvature: 40mm, and] phi, quality-of-the-material: Cu-Cr welding-condition; resistance-welding-time: 10 cycle, welding pressure: 1960Ns (200kgf)

pressurization condition; -- front [energization]: -- the results of an investigation of the spot welding nature obtained above are shown in 30 cycle, after [energization]: 7 cycle rise slope nothing, and dounce-rope-less continuation RBI speed-of-travel: one point /, and 2-second table 2.

[0058] Furthermore, the E. I. du Pont de Nemours impact test was performed on the conditions shown below to the obtained hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and plating adhesion was evaluated.

(The plating adhesion evaluation approach :)

Conditions of the E. I. du Pont de Nemours impact test;

Load: 9.8 Ns (1kgf), **** height: 100cm, the diameter of punch: 6.35mm (1/4 inch)

After the E. I. du Pont de Nemours impact test of a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, cellophane tape exfoliation was performed to heights and the score was set to 1-5 according to the amount of plating exfoliations.

[0059] About the plating layer which exfoliated on the tape, the evaluation approach measures the fluorescence-X-rays count of the zinc per two an area of 100mm, and the number of counts (cps) A score 2 and 400 or more were made [less than 100 / a score 5, 100 or more, and less than 200 / a score 4, 200 or more, and less than 300] into the score 1 for a score 3, 300 or more, and less than 400. That is, the amount of plating exfoliations increases as a thing without plating exfoliation becomes a score 1 with a score 5.

[0060] The evaluation result of the plating adhesion acquired above is shown in Table 2.

(Examples 6-8 of a comparison) The approach which described above the super-low carbon cold rolled sheet steel which becomes the presentation shown in Table 1 about an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, an electric Zn-nickel alloy-plating steel plate, and an electric Zn-Fe alloy-plating steel plate made from, and the same approach estimated spot welding nature and plating adhesion.

[0061] The obtained evaluation result is shown in Table 3. As shown in Table 2 and 3, the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention which specified three persons of the total amount of aluminum in the plating layer per plating adhesion unit area, the amount of aluminum in the Fe-aluminum intermetallic compound per plating adhesion unit area, and the plating coating weight per plating adhesion unit area further has the spot welding nature which was excellent compared with the conventional hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and plating adhesion using the steel plate which carries out specified quantity content of B and/or the P.

[0062] Moreover, the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention has the outstanding plating adhesion to an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, an electric Zn-nickel alloy-plating steel plate, and an electric Zn-Fe alloy-plating steel plate while having the outstanding spot welding nature.

[0063]

[Table 1]

【表1】

(mass%)

| | C | Si | Mn | P | Al | Ti | Nb | B |
|--------|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 実施例 1 | 0.0020 | 0.008 | 0.11 | 0.009 | 0.031 | 0.035 | 0.021 | 0.0004 |
| 実施例 2 | 0.0018 | 0.009 | 0.13 | 0.006 | 0.039 | 0.033 | 0.007 | 0.0002 |
| 実施例 3 | 0.0015 | 0.011 | 0.09 | 0.007 | 0.035 | 0.031 | 0.008 | 0.0006 |
| 実施例 4 | 0.0022 | 0.015 | 0.08 | 0.009 | 0.041 | 0.042 | 0.014 | 0.0008 |
| 実施例 5 | 0.0021 | 0.013 | 0.12 | 0.010 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | 0.0010 |
| 実施例 6 | 0.0019 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | 0.0015 |
| 実施例 7 | 0.0020 | 0.010 | 0.11 | 0.015 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | 0.0019 |
| 実施例 8 | 0.0016 | 0.009 | 0.13 | 0.029 | 0.039 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |
| 実施例 9 | 0.0025 | 0.008 | 0.30 | 0.048 | 0.035 | 0.042 | 0.014 | <0.0001 |
| 実施例 10 | 0.0017 | 0.008 | 0.08 | 0.011 | 0.041 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 実施例 11 | 0.0021 | 0.009 | 0.12 | 0.035 | 0.029 | 0.033 | 0.007 | 0.0005 |
| 実施例 12 | 0.0023 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.031 | 0.008 | 0.0007 |
| 実施例 13 | 0.0022 | 0.015 | 0.11 | 0.019 | 0.041 | 0.042 | 0.014 | 0.0009 |
| 実施例 14 | 0.0021 | 0.013 | 0.12 | 0.008 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | 0.0010 |
| 実施例 15 | 0.0019 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 実施例 16 | 0.0020 | 0.010 | 0.11 | 0.015 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | 0.0019 |
| 実施例 17 | 0.0020 | 0.013 | 0.13 | 0.008 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 比較例 1 | 0.0018 | 0.011 | 0.09 | 0.009 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 比較例 2 | 0.0015 | 0.010 | 0.08 | 0.006 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | <0.0001 |
| 比較例 3 | 0.0022 | 0.009 | 0.12 | 0.007 | 0.039 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |
| 比較例 4 | 0.0021 | 0.008 | 0.10 | 0.009 | 0.035 | 0.042 | 0.014 | <0.0001 |
| 比較例 5 | 0.0019 | 0.008 | 0.12 | 0.006 | 0.041 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 比較例 6 | 0.0020 | 0.009 | 0.10 | 0.008 | 0.029 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 比較例 7 | 0.0016 | 0.011 | 0.11 | 0.009 | 0.033 | 0.033 | 0.007 | <0.0001 |
| 比較例 8 | 0.0021 | 0.015 | 0.13 | 0.006 | 0.029 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |

[0064]

[Table 2]

【表 2-1】

| | めっきの種類 | めっき条件 | | | | | |
|--------|---------|--|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | めっき浴中 溶解Al濃度 : N_{Al} (mass%) | めっき浴 浴温 : T_b (℃) | めっき浴 侵入板温 : T_e (℃) | $T_e - T_b$ (℃) | $1000N_{Al} + 300$ | $1000N_{Al} + 350$ |
| 実施例 1 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 490 | 20 | 455 | 505 |
| 実施例 2 | 熔融亜鉛めっき | 0.135 | 460 | 480 | 20 | 435 | 485 |
| 実施例 3 | 熔融亜鉛めっき | 0.170 | 480 | 495 | 15 | 470 | 520 |
| 実施例 4 | 熔融亜鉛めっき | 0.148 | 455 | 480 | 25 | 448 | 498 |
| 実施例 5 | 熔融亜鉛めっき | 0.150 | 465 | 490 | 25 | 450 | 500 |
| 実施例 6 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 475 | 480 | 5 | 455 | 505 |
| 実施例 7 | 熔融亜鉛めっき | 0.180 | 490 | 500 | 10 | 480 | 530 |
| 実施例 8 | 熔融亜鉛めっき | 0.200 | 505 | 510 | 5 | 500 | 550 |
| 実施例 9 | 熔融亜鉛めっき | 0.165 | 480 | 485 | 5 | 465 | 515 |
| 実施例 10 | 熔融亜鉛めっき | 0.160 | 485 | 490 | 5 | 460 | 510 |
| 実施例 11 | 熔融亜鉛めっき | 0.185 | 490 | 495 | 5 | 485 | 535 |
| 実施例 12 | 熔融亜鉛めっき | 0.150 | 470 | 480 | 10 | 450 | 500 |
| 実施例 13 | 熔融亜鉛めっき | 0.145 | 460 | 470 | 10 | 445 | 495 |
| 実施例 14 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 465 | -5 | 455 | 505 |
| 実施例 15 | 熔融亜鉛めっき | 0.105 | 460 | 480 | 20 | 421 | 471 |
| 実施例 16 | 熔融亜鉛めっき | 0.110 | 455 | 445 | -10 | 420 | 470 |
| 実施例 17 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 490 | 20 | 455 | 505 |
| 比較例 1 | 熔融亜鉛めっき | 0.115 | 470 | 485 | 15 | 415 | 465 |
| 比較例 2 | 熔融亜鉛めっき | 0.110 | 460 | 475 | 15 | 410 | 460 |
| 比較例 3 | 熔融亜鉛めっき | 0.168 | 475 | 480 | 5 | 468 | 518 |
| 比較例 4 | 熔融亜鉛めっき | 0.178 | 485 | 490 | 5 | 478 | 528 |
| 比較例 5 | 熔融亜鉛めっき | 0.168 | 480 | 500 | 20 | 468 | 518 |

[0065]

[Table 3]

【表 2-2】

| | 熔融亜鉛めっき層 | | | | | スポット溶接性 | めっき 密着性 |
|--------|-----------------------------|------------------------------|--|---------------|---------------------|--------------|------------|
| | 付着量 : W (g/m^2) | 総Al量 : X (g/m^2) | Fe-Al 金属間化合物中 のAl量 : Y (g/m^2) | $X - 0.0012W$ | $Y / (X - 0.0012W)$ | 連続打点数 (個) | |
| 実施例 1 | 75 | 0.34 | 0.19 | 0.25 | 0.76 | 4000 | 5 |
| 実施例 2 | 80 | 0.21 | 0.09 | 0.11 | 0.79 | 3900 | 5 |
| 実施例 3 | 50 | 0.29 | 0.15 | 0.23 | 0.65 | 4200 | 5 |
| 実施例 4 | 70 | 0.23 | 0.08 | 0.15 | 0.55 | 4600 | 6 |
| 実施例 5 | 65 | 0.21 | 0.10 | 0.13 | 0.76 | 4100 | 5 |
| 実施例 6 | 70 | 0.26 | 0.13 | 0.18 | 0.74 | 4300 | 5 |
| 実施例 7 | 90 | 0.40 | 0.26 | 0.29 | 0.89 | 3800 | 5 |
| 実施例 8 | 60 | 0.45 | 0.33 | 0.38 | 0.87 | 4400 | 5 |
| 実施例 9 | 75 | 0.29 | 0.12 | 0.20 | 0.60 | 4800 | 5 |
| 実施例 10 | 40 | 0.26 | 0.14 | 0.21 | 0.66 | 4500 | 5 |
| 実施例 11 | 75 | 0.36 | 0.11 | 0.27 | 0.41 | 5000 | 5 |
| 実施例 12 | 100 | 0.29 | 0.13 | 0.17 | 0.76 | 4000 | 5 |
| 実施例 13 | 70 | 0.21 | 0.04 | 0.13 | 0.32 | 4700 | 5 |
| 実施例 14 | 75 | 0.34 | 0.25 | 0.25 | 1.00 | 3000 | 5 |
| 実施例 15 | 80 | 0.18 | 0.07 | 0.08 | 0.83 | 3300 | 3 |
| 実施例 16 | 70 | 0.17 | 0.09 | 0.09 | 1.05 | 3100 | 4 |
| 実施例 17 | 75 | 0.34 | 0.19 | 0.25 | 0.76 | 3200 | 5 |
| 比較例 1 | 60 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | 0.71 | 4300 | 2 |
| 比較例 2 | 80 | 0.12 | 0.01 | 0.02 | 0.42 | 1400 | 1 |
| 比較例 3 | 70 | 0.28 | 0.18 | 0.20 | 0.92 | 1500 | 5 |
| 比較例 4 | 85 | 0.35 | 0.24 | 0.25 | 0.97 | 1800 | 5 |
| 比較例 5 | 60 | 0.29 | 0.20 | 0.22 | 0.92 | 1400 | 5 |

備考) *: めっき付着量単位面積当たりの量を示す。

[0066]

[Table 4]

【表3】

| | めっきの種類 | めっき層 | スポット溶接性 | めっき 密着性 |
|------|--------------|--------------------------------|--------------|------------|
| | | 付着量：W * (g/m ²) | 連続打点数 (個) | |
| 比較例6 | 合金化溶融亜鉛めっき | 60 | 4400 | 3 |
| 比較例7 | 電気Zn-Ni合金めっき | 30 | 4300 | 4 |
| 比較例8 | 電気Zn-Fe合金めっき | 30 | 3900 | 3 |

備考) *：めっき付着単位面積当たりの量を示す。

[0067]

[Effect of the Invention] According to this invention, the problem of the spot welding nature of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which had become a problem conventionally was solved, and it became possible to offer the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in both spot welding nature and plating adhesion.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173754

(P2002-173754A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 2 3 C 2/06 | | C 2 3 C 2/06 | 4 K 0 2 7 |
| C 2 2 C 18/00 | | C 2 2 C 18/00 | |
| 38/00 | 3 0 1 | 38/00 | 3 0 1 T |
| C 2 3 C 2/04 | | C 2 3 C 2/04 | |
| 2/40 | | 2/40 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-305608 (P2001-305608)
(22) 出願日 平成13年10月1日 (2001. 10. 1)
(31) 優先権主張番号 特願2000-301528 (P2000-301528)
(32) 優先日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001258
川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(72) 発明者 飛山 洋一
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(72) 発明者 阪口 修一
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(74) 代理人 100099531
弁理士 小林 英一

最終頁に続く

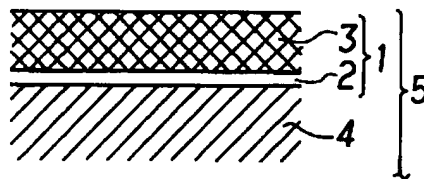
(54) 【発明の名称】 溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

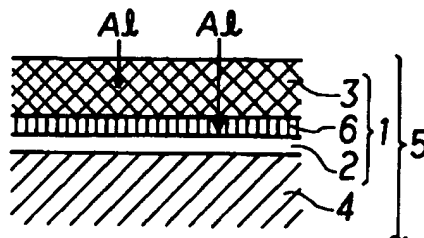
【課題】 スポット溶接性およびめっき密着性のいずれにも優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法の提供。

【解決手段】 Bを1~20massppm および/またはPを0.010~0.050mass %含有する鋼板の少なくとも片面に溶融亜鉛めっき層を有し、および/または、めっき層中の総Al量: X (g/m²)、めっき/鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量: Y (g/m²)およびめっき付着量: W (g/m²)が下記式(1)、(2)を満足する溶融亜鉛めっき鋼板、並びに、該溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。
$$Y / (X - 0.0012W) \leq 0.90 \cdots (1) \quad 0.10 \leq X - 0.0012W \cdots (2)$$

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bを1～20massppm および／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板の少なくとも片面に、溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 鋼板の少なくとも片面に、めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量： $X(g/m^2)$ 、めっき付着単位面積当たりのめっき／鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量： $Y(g/m^2)$ およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量： $W(g/m^2)$ が下記式(1)および(2)を満足する溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$Y/(X-0.0012W) \leq 0.90 \cdots \cdots (1)$$

$$0.10 \leq X-0.0012W \cdots \cdots (2)$$

【請求項3】 Bを1～20massppm および／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板の少なくとも片面に、めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量： $X(g/m^2)$ 、めっき付着単位面積当たりのめっき／鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量： $Y(g/m^2)$ およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量： $W(g/m^2)$ が下記式(1)および(2)を満足する溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$Y/(X-0.0012W) \leq 0.90 \cdots \cdots (1)$$

$$0.10 \leq X-0.0012W \cdots \cdots (2)$$

【請求項4】 鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬後、引き上げてめっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、めっき浴浴温： $T_b(^{\circ}C)$ 、めっき浴への侵入板温： $T_e(^{\circ}C)$ およびめっき浴中Al濃度： $Na_1(mass\%)$ が下記式(3)～(5)を満足する条件下で鋼板に溶融亜鉛めっきを施すことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$0 \leq T_e - T_b \leq 50 \cdots \cdots (3)$$

$$1000Na_1 + 300 \leq T_b \leq 1000Na_1 + 350 \cdots \cdots (4)$$

$$0.12 \leq Na_1 \cdots \cdots (5)$$

【請求項5】 Bを1～20massppm および／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬後、引き上げてめっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、めっき浴浴温： $T_b(^{\circ}C)$ 、めっき浴への侵入板温： $T_e(^{\circ}C)$ およびめっき浴中Al濃度： $Na_1(mass\%)$ が下記式(3)～(5)を満足する条件下で鋼板に溶融亜鉛めっきを施すことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$0 \leq T_e - T_b \leq 50 \cdots \cdots (3)$$

$$1000Na_1 + 300 \leq T_b \leq 1000Na_1 + 350 \cdots \cdots (4)$$

$$0.12 \leq Na_1 \cdots \cdots (5)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用などに用いられる溶融亜鉛めっき鋼板に関し、特に、スポット溶接性およびめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛系めっき鋼板は、その優れた犠牲防食性のため自動車用防錆鋼板として国内外を問わず実用化されている。なかでも、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は製造コストが低廉で高耐食性を有することから、現在自動車用防錆鋼板の主流となっている。

【0003】自動車製造工程で問題となる亜鉛系めっき鋼板の性能の一つとして、スポット溶接性が挙げられる。周知のとおり、溶接性はめっき付着量と密接な関係があり、付着量低減により溶接性は改善される。しかしながら、自動車用鋼板として十分な耐食性を確保するために必要なめっき付着量を付与しようと思えば、亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性はめっきのない冷延鋼板などとの比較で劣っている。

【0004】亜鉛系めっき鋼板のスポット溶接性改善に関しては、従来から以下に示すようないくつかの提案がなされている。例えば、特開昭63-230861号公報などには、亜鉛めっき鋼板の表面にZnOを主体とする酸化皮膜を付与することで、スポット溶接性を改善する技術が開示されており、この他にも亜鉛系めっきの表層に酸化被膜を付与することでスポット溶接性を改善しようとする提案が多数開示されている。

【0005】また、最近ではめっき最表層の金属Zn量、 Al_2O_3 量を規定した特開平10-330902号公報などや、酸化膜量および酸化膜中のZn酸化膜量とAl酸化膜量との比を規定した特開2000-73183号公報などが開示されている。しかしながら、上記技術は主に合金化溶融亜鉛めっき鋼板を対象にした技術である。

【0006】すなわち、同じ溶融系亜鉛めっき鋼板であっても、めっき層が主に純亜鉛層からなる溶融亜鉛めっき鋼板（非合金化溶融亜鉛めっき鋼板）と、めっき層がZn-Fe金属間化合物からなる合金化溶融亜鉛めっき鋼板とでは、そのスポット溶接時の溶接挙動が根本的に異なり、溶融亜鉛めっき鋼板の溶接性は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のそれに比べて著しく劣るという問題がある。

【0007】溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性とめっき層の性状との関係については、めっき中のAl量とスポット溶接性との関係がいくつか報告されており、溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性はめっき中のAl量と密接な関係があり、Al量が多くなるとスポット溶接性が劣化することが報告されている。一方、近年、従来問題であったドロス付着などに基づく溶融亜鉛めっき鋼板の外観品質上の問題が解決されつつあるため、従来自動車用防錆鋼板の主流であった合金化溶融亜鉛めっき鋼板に代

わって、溶融亜鉛めっき鋼板（非合金化溶融亜鉛めっき鋼板）が自動車用防錆鋼板として採用される機運が高まってきた。

【0008】溶融亜鉛めっき鋼板は、合金化処理を施さないため製造コスト的にも有利であり、今後の自動車用防錆鋼板としての需要の伸びが予想される。したがって、性能上の問題として溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性の改善が切望されている。溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性は、前記したように、めっき中のAl量を低減することによって改善できる。

【0009】しかしながら、本来、めっき浴中へのAlの添加はめっき密着性の確保のために行われており、めっき中のAl量を所定水準以下に低減させることは、めっき密着性の劣化を招く可能性がある。すなわち、Fe-Al金属間化合物が存在する場合、Fe-Zn合金層の生成は抑制され、良好なめっき密着性が確保されるが、Fe-Al金属間化合物の生成が不十分なほどにめっき層中Al濃度が低下するとFe-Zn合金化反応が進行し、めっき密着性が劣化する。

【0010】したがって、溶融亜鉛めっき鋼板においてスポット溶接性の改善およびめっき密着性の確保は相矛盾する課題であり、従来、めっき密着性を良好に維持した状態でスポット溶接性を改善することは技術的に困難であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来技術の問題点を解決し、スポット溶接性およびめっき密着性のいずれにも優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性改善に関して鋭意検討した結果、下記知見(1)、(2)、(3)を見出し、本発明に至った。

(1) 溶融亜鉛めっきの場合、鋼板に1～20massppmのBを添加するかまたは0.010～0.050mass%のPを添加することにより著しく連続打点性を向上させることができる。

【0013】(2) めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量：Xおよびめっき付着単位面積当たりのめっき／鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量：Yとめっき付着単位面積当たりのめっき付着量：Wとの関係を規定することによって、良好なめっき密着性を確保した状態でスポット溶接性を改善することができる。

【0014】(3) 上記した溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき浴浴温：Tbおよびめっき浴への侵入板温：Teと、めっき浴中Al濃度：Na1との関係を規定することによって製造することが可能である。すなわち、第1の発明は、Bを1～20massppmおよび／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板の少なくとも片面に、溶融亜鉛

めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0015】また、第2の発明は、鋼板の少なくとも片面に、めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量：X(g/m²)、めっき付着単位面積当たりのめっき／鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量：Y(g/m²)、およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量：W(g/m²)が下記式(1)および(2)を満足する溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0016】 $Y / (X - 0.0012W) \leq 0.90$ ……(1)

$0.10 \leq X - 0.0012W$ ……(2)

また、第3の発明は、Bを1～20massppmおよび／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板の少なくとも片面に、めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量：X(g/m²)、めっき付着単位面積当たりのめっき／鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量：Y(g/m²)、およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量：W(g/m²)が下記式(1)および(2)を満足する溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0017】 $Y / (X - 0.0012W) \leq 0.90$ ……(1)

$0.10 \leq X - 0.0012W$ ……(2)

また、第4の発明は、鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬後、引き上げてめっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、めっき浴浴温：Tb(℃)、めっき浴への侵入板温：Te(℃)およびめっき浴中Al濃度：Na1(mass%)が下記式(3)～(5)のいずれをも満足する条件下で鋼板に溶融亜鉛めっきを施すことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0018】

$0 \leq Te - Tb \leq 50$ ……(3)

$1000Na_1 + 300 \leq Tb \leq 1000Na_1 + 350$ ……(4)

$0.12 \leq Na_1$ ……(5)

また、第5の発明は、Bを1～20massppmおよび／またはPを0.010～0.050mass%含有する鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬後、引き上げてめっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、めっき浴浴温：Tb(℃)、めっき浴への侵入板温：Te(℃)およびめっき浴中Al濃度：Na1(mass%)が下記式(3)～(5)のいずれをも満足する条件下で鋼板に溶融亜鉛めっきを施すことを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0019】

$0 \leq Te - Tb \leq 50$ ……(3)

$1000Na_1 + 300 \leq Tb \leq 1000Na_1 + 350$ ……(4)

$0.12 \leq Na_1$ ……(5)

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明者らは、前記課題を解決するために、溶融

亜鉛めっき鋼板（：GI、非合金化溶融亜鉛めっき鋼板）のスポット溶接性の向上およびめっき密着性の確保という相矛盾する課題について鋭意検討した結果、下記知見を見出し、本発明に至った。

【0021】すなわち、溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接時の特有の現象として、通電加熱により溶解した亜鉛めっき層が電極と溶融Zn-Cu合金を生成し、これが母材のフェライト粒界へ浸入し、電極が鋼板と溶着しやすくなるということが起こる。さらにこの現象により、電極先端の一部が鋼板側に付着し、電極損耗が激しくなるという結果を招く。

【0022】上記現象は、特に良好な加工性を実現するために開発された極低炭素鋼板を素材とする溶融亜鉛めっき鋼板に顕著に発現する。上記、一種の液体金属脆性に起因すると思われる現象は、素材粒界の清浄度に影響されるため粒界偏析元素である炭素がより少ないことによって粒界の清浄度がより高い低炭素鋼板のほうが不利になるものと考えられる。

【0023】本発明では連続打点性を劣化させる上記現象を抑制するための方法について種々検討したところ、素材の加工性の劣化を伴わない溶接性の改善は、鋼板に所定量の粒界偏析元素を含有させることにより実現することが判明した。すなわち、鋼中へ1～20massppmのBおよび/または0.010～0.050mass%のPを含有させることにより液体金属脆性に起因する連続打点性の低下が抑制され、溶融亜鉛めっき鋼板の連続打点性が著しく向上することが明らかになった。含有させるBが1massppm未満では連続打点性改善効果が不十分であるからであり、また20massppm超では該効果が飽和するためコスト的に不利になるからである。また、含有させるPが0.010mass%未満では連続打点性改善効果が不十分であるからであり、また0.050mass%超では該効果が飽和するのみならず素材の十分な加工性を確保するのが困難となるからである。

【0024】なお、素材鋼板としては、上記Bおよび/またはPに加え、C：0.0010～0.0050mass%、Si：0.005～0.050mass%、Mn：0.01～1.0mass%、Al：0.02～0.05mass%、Ti：0.0001～0.10mass%、Nb：0.0001～0.05mass%を含有し、残部鉄および不可避的不純物からなるものが好ましい。その理由は以下のとおりである。

C：0.0010～0.0050mass%

本発明品は主に自動車のパネル類を対象としたものである。周知のとおり、近年自動車のパネルには良好な加工性、特に複雑な形状にも加工できるような深絞り性が要求されている。このような加工性を確保するためには、C量は0.0050mass%以下にすることが好ましい。また、下限は該効果とコストとの関係で決定されるが、0.0010mass%以上とすることが好ましい。

【0025】Si：0.005～0.050mass%

Siは、0.050mass%を超えるとめっき性が劣化する傾向

があり、0.050mass%以下とすることが好ましい。また、下限は該効果とコストとの関係で決定されるが、0.005mass%以上とすることが好ましい。

Mn：0.01～1.0mass%

Mnは、r値の低下と耐食性の観点から1.0mass%以下とすることが好ましい。また、下限は該効果とコストとの関係で決定されるが、0.01mass%以上とすることが好ましい。

【0026】Al：0.02～0.05mass%

Alは脱酸剤として0.02mass%以上の添加が好ましい。また、多すぎると介在物が増加するため0.05mass%以下とすることが好ましい。

Ti：0.0001～0.10mass%

Tiは鋼中の有害物であるNをTiNとして固定させるために0.0001mass%以上添加することが好ましい。また、多すぎるとTiCが増え加工性を劣化させるので、0.10mass%以下とすることが好ましい。

【0027】Nb：0.0001～0.05mass%

NbはNbCとして熱延中に熱延結晶粒を制御するためとCを固定させるために0.0001mass%以上添加することが好ましい。また、添加しすぎると微細析出物としてr値を低下させるため、0.05mass%以下とすることが好ましい。さらに本発明では、素材鋼板が同じであってもめっき層の性状が異なれば連続打点性は著しく異なることが判明した。すなわち、溶融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接時に鋼板粒界に溶融Zn-Cuが浸入するという現象は、溶融亜鉛中のAl濃度が高いほど顕著に発現することが明らかになった。この場合のAl濃度とは、溶融亜鉛中に固溶しているAlの濃度を意味する。

【0028】また、上述のスポット溶接性に対する悪影響は、めっき層中の総Al量ではなく、めっき時にめっき／鋼板界面に生成されるFe-Al金属間化合物量に影響されるということが明らかになった。つまり、めっき層中のAl量が同じめっきであってもFe-Al金属間化合物量が多いめっきは、溶接時に亜鉛めっき層が融解し温度が溶融亜鉛めっき処理時のめっき浴温以上に上昇すると溶融亜鉛中へのFe-Al金属間化合物の飽和溶解度が上がるため溶融亜鉛中に溶け出し、結果的に溶接性に悪影響を及ぼす溶融亜鉛中のAl濃度を上昇させるために不利となる。

【0029】一方、Fe-Al金属間化合物の生成量が少なくなると、めっき密着性が劣化するという問題が生じる。本発明者らは、上記した問題を解決すべく種々検討を行った結果、Fe-Al金属間化合物の生成量が結果的に少なくとも、めっき層中に取り込まれるAl量が多ければ良好なめっき密着性が確保できるという重要な知見を得るに至った。

【0030】図1に、溶融亜鉛めっき時の溶融亜鉛めっき層の層構造を縦断面図によって示す。なお、図1において1はめっき層、2はFe-Al金属間化合物（：Fe-Al

合金層)、3は亜鉛層(η 相)、4は素地鋼板(素材鋼板)、5は熔融亜鉛めっき鋼板、6はFe-Zn金属間化合物(Fe-Zn合金層)を示す。

【0031】通常、熔融亜鉛めっきにおいて熔融亜鉛めっき浴中のAl濃度が高い場合、めっき時の浴中で合金化はほとんど進行せず、図1(a)に示すように、めっき層1は、めっき/鋼板界面に生成するFe-Al金属間化合物(Fe-Al合金層)2と亜鉛層(η 相)3のほぼ2層から構成される。これに対して、後記する本発明のめっき条件においては、高Al濃度のめっき浴であっても、Zn-Fe合金化反応が進行する。

【0032】上記しためっき浴中でのZn-Fe合金化反応が進行する場合、素地鋼板4と反応する熔融亜鉛中のAl濃度が高ければ、図1(b)に示すように、Zn-Fe合金層6の内部にAlが取り込まれ、めっき層全体のAl濃度が高まるようになる。熔融亜鉛めっき時に生成するFe-Al金属間化合物の量が少ない場合めっき密着性が劣化する原因は、めっき浴中で生成するZn-Fe合金層と鋼板との界面に Γ 相および Γ_1 相が生成するためである。

【0033】しかしながら、めっき浴中Al濃度が十分高い条件の場合、めっき浴中で生成するZn-Fe合金層は十分な量のAlを含有し、 Γ 相および Γ_1 相の生成が抑制され、結果的に良好なめっき密着性を確保できるようになる。また、後記する本発明の熔融亜鉛めっき鋼板は、例えめっき層中に多量のAlを含有しても、実際に溶接時に再溶解し熔融亜鉛中のAl濃度を上昇させるFe-Al金属間化合物の生成量が少ないため、良好なスポット溶接性が確保できる。

【0034】本発明は、本発明者らが見出した上記原理に基づき、スポット溶接性およびめっき密着性の両者に優れた熔融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供するものである。すなわち、本発明の熔融亜鉛めっき鋼板は、めっき層の性状に関して、下記式(1)および(2)を満足するスポット溶接性およびめっき密着性の両者に優れた熔融亜鉛めっき鋼板である。

【0035】 $Y/(X-0.0012W) \leq 0.90 \dots\dots\dots (1)$

$0.10 \leq X-0.0012W \dots\dots\dots (2)$

なお、上記式(1)、(2)において、

X:めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量(g/m²)

Y:めっき付着単位面積当たりのめっき/鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量(g/m²)

W:めっき付着単位面積当たりのめっき付着量(g/m²)を示す。

【0036】前記したように、良好なスポット溶接性を確保するためには、めっき層中に取り込まれたAlがどこに取り込まれたかが問題となる。すなわち、上記した η 相以外に取り込まれたAlのうち、Fe-Al金属間化合物中に取り込まれたAl量が少ないものが、溶接時にZn-Fe合金化反応を抑制しない良好なスポット溶接性を具備する

熔融亜鉛めっき鋼板となる。

【0037】本発明によれば、めっき層の性状に関して、 η 相以外に含有されるAl量が前記式(2)を満足すると共に、Fe-Al金属間化合物中のAl量と η 相以外に含有されるAl量との比が前記式(1)を満足するようなめっきであれば、めっき密着性およびスポット溶接性の両者に優れた熔融亜鉛めっき鋼板が得られることが明らかとなった。

【0038】すなわち、前記した式(1)における $\{Y/(X-0.0012W)\}$ の値が0.90を超える場合は、スポット溶接性の改善効果が得られず、また、前記した式(2)における $\{X-0.0012W\}$ の値が0.10未満の場合は、めっき密着性を確保することが困難となる。なお、本発明においては、前記しためっき層の性状が下記式(6)、(7)を満足することがさらに好ましい。

【0039】

$0.10 \leq Y/(X-0.0012W) \leq 0.90 \dots\dots\dots (6)$

$0.10 \leq X-0.0012W \leq 0.50 \dots\dots\dots (7)$

なお、上記式(6)、(7)において、

X:めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量(g/m²)

Y:めっき付着単位面積当たりのめっき/鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物中のAl量(g/m²)

W:めっき付着単位面積当たりのめっき付着量(g/m²)を示す。

【0040】これは、上記した式(6)中の $\{Y/(X-0.0012W)\}$ の値が0.10未満の場合、熔融亜鉛めっき時に鋼板から溶け出すFe量が過剰となり、ドロスの多量の発生につながるようになり、また、上記した式(7)中の $\{X-0.0012W\}$ の値が0.50を超える場合、めっき層中のAlの絶対量が多くなりすぎて、溶接性が劣化するようになるためである。

【0041】本発明の熔融亜鉛めっき鋼板のめっき付着量は、要求される耐食性に従って定めることができ、特に制限を受けるものではないが、めっき付着量が、鋼板片面当たり、すなわち、めっき付着単位面積当たり20~300g/m²であることが好ましく、さらには20~100g/m²であることがより好ましい。これは、めっき付着量が20g/m²未満の場合、耐食性が低下し、300g/m²を超える場合、耐食性向上効果が実用上飽和し経済的でないためである。

【0042】前記した高Al濃度のZn-Fe合金層を形成し、かつFe-Al金属間化合物中のAl量を規制した本発明の熔融亜鉛めっき鋼板を得るための製造方法としては、下記の条件を満足することが必要となる。すなわち、めっき浴のAl濃度がめっき密着性を確保できるほど高い状態でかつZn-Fe合金化反応が浴中で進行するためには、先ず、めっき浴浴温が合金化が起こる温度以上、すなわち浴温が所定温度以上でなければならない。

【0043】これは、熔融亜鉛と鋼板とのZn-Fe合金化

反応速度は、めっき浴浴温が高温であるほど速く、さらには、Fe-Al金属間化合物の生成量が、同一Al濃度の浴においてはめっき浴浴温が高いほど少ないためである。ただし、本発明の重要な骨子である「浴中で生成するZn-Fe合金層中のAl濃度を確保する」という観点から、ただ単に浴温を上げれば良いということではなく、めっき浴浴温およびめっき浴中Al濃度が、下記式(4)および(5)を満足する必要がある。

【0044】

$$1000N_{Al} + 300 \leq T_b \leq 1000N_{Al} + 350 \quad \cdots (4)$$

$$0.12 \leq N_{Al} \quad \cdots (5)$$

なお、上記式(4)、(5)中、

T_b : めっき浴浴温 (°C)

N_{Al} : めっき浴中Al濃度 (mass%)

を示す。

【0045】すなわち、本発明の製造方法においては、めっき浴浴温： T_b を $\{1000N_{Al} + 300\}$ の値以上にする必要がある。これは、めっき浴中Al濃度が高くなると、それに見合って浴温を高くしないとFe-Al金属間化合物の生成量が多くなると共にZn-Fe合金層の量が減少し、前記した式(1)および(2)を満足する溶融亜鉛めっき鋼板を製造することができないためである。

【0046】一方、めっき浴浴温： T_b は $\{1000N_{Al} + 350\}$ の値以下にする必要がある。これは、めっき浴浴温が上がり過ぎると鋼板から溶出する鉄の量が多くなり、浴中ドロスの生成量が著しく多くなるという問題が生じるためである。また、本発明の製造方法においては、めっき浴中Al濃度： N_{Al} を0.12mass%以上とする必要がある。

【0047】これは、めっき浴中Al濃度： N_{Al} が0.12mass%未満の場合、前記した良好なめっき密着性を維持するための ϕ 相以外に取り込むAl量を確保できないためである。なお、めっき浴中Al濃度： N_{Al} は、めっき層中に必要量以上のAlを取り込むことによる溶接性劣化を防ぐという理由から0.5mass%以下とすることがより好ましい。

【0048】なお、本発明におけるめっき浴中Al濃度： N_{Al} (mass%) とは、めっき浴の溶融している亜鉛中に実際にその浴温で溶解しているAl量(:Al濃度)を示し、Fe-Al金属間化合物として浴中に存在しているドロスを除外した値である。また、本発明の製造方法においては、めっき浴浴温およびめっき浴への侵入板温が、下記式(3)を満足する必要がある。

$$0 \leq T_e - T_b \leq 50 \quad \cdots (3)$$

なお、上記式(3)中、

T_b : めっき浴浴温 (°C)

T_e : めっき浴への侵入板温 (°C)

を示す。

【0050】すなわち、本発明の製造方法においては、めっき浴への侵入板温とめっき浴浴温との差($T_e - T$

b) を0°C以上、50°C以下とする必要がある。より好ましくは30°C以上、50°C以下である。これは、侵入板温が浴温より低ければ、板侵入部近傍の浴温が低下し、浴温を一定温度以上に上げるという効果がなくなり、また侵入板温が過剰に高い場合、めっき浴浴温が上がり過ぎ前記したと同様の理由でドロスの生成量が著しく多くなるという問題が生じるためである。

【0051】なお、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、非合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GI)という面から、めっき層中のFe含有量が、好ましくは5mass%以下、より好ましくは2mass%以下、さらに好ましくは1mass%以下であることが好ましい。以上、本発明について述べたが、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中に、例えば溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性向上を目的として添加されるMg、Cr、Mn、CoおよびNiなどから選ばれる元素を1種または2種以上含有してもよく、めっき層中にこれらの元素を含有する溶融亜鉛めっき鋼板も本発明の溶融亜鉛めっき鋼板に包含される。

【0052】また、溶融亜鉛めっき鋼板の製造においては、めっきの濡れ性を確保する目的で、めっき浴中にPb、Sb、Bi、As、CdおよびSnなどの元素を添加する場合があるが、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法においては、溶融亜鉛めっき浴中に、これらの元素から選ばれる1種または2種以上を含有してもよい。また、本発明においては素材鋼板の鋼種も特に制限を受けるものではなく、自動車用鋼板として使用されている冷延鋼板、熱延鋼板などであればよく、素材鋼板の機械的特性、鋼中成分、製造方法などは特に制限されるものではない。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。

(実施例1～17、比較例1～5)表1に示す組成になる極低炭素冷延鋼板を素材とし、表2に示すめっき条件で連続溶融亜鉛めっきラインで溶融亜鉛めっきを施した。

【0054】次に、得られた溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層に関して、めっき層を、インヒビターとして $SbCl_3$ を添加した5mass%塩酸に溶解し、溶解液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用いて分析し、めっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量、総Fe量(Fe含有量)およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量を求めた。

【0055】また、めっき鋼板を発煙硝酸に浸漬させ、純亜鉛層およびZn-Fe合金層を溶解し、めっき/鋼板界面に存在するFe-Al金属間化合物のみを残存させた状態とした後、Fe-Al金属間化合物を上記と同様に5mass%塩酸に溶解し、溶解液をICPで分析し、めっき付着単位面積当たりのFe-Al金属間化合物中のAl量を定量した。

【0056】表1に、上記で得られためっき層性状の測定結果を示す。また、得られた溶融亜鉛めっき鋼板に対して、下記に示す溶接条件でスポット溶接時の連続打点

11

数の調査を行った。なお、連続打点数の調査における溶接電流値は、板厚： t (mm) に対して $4 \times (t^{1/2})$ で示されるナゲット径が得られる電流値： I_1 (kA) および溶着が起こる最小の電流値： I_2 (kA) の平均値を用いた。

【0057】(スポット溶接条件：)

電極：DR型、先端径：6.0mmφ、曲率半径：40mm、外径：16mmφ、材質：Cu-Cr

溶接条件：通電時間：10サイクル、加圧力：1960N (20kgf)

加圧条件：通電前：30サイクル、通電後：7サイクル
アップスロープ無し、ダウンスロープ無し

連続打点溶接速度：1点/2秒

表2に、上記で得られたスポット溶接性の調査結果を示す。

【0058】さらに、得られた溶融亜鉛めっき鋼板に対して、下記に示す条件でデュボン衝撃試験を行い、めっき密着性を評価した。

(めっき密着性評価方法：)

デュボン衝撃試験の条件：

荷重：9.8N (1kgf)、落重高さ：100cm、ポンチ径：206.35mm (1/4 inch)。

溶融亜鉛めっき鋼板のデュボン衝撃試験後、凸部に対してセロハンテープ剥離を行いめっき剥離量に応じて評点を1～5とした。

【0059】評価方法は、テープにより剥離しためっき層について、面積100mm²あたりの亜鉛の蛍光X線カウンタを測定してカウント数(cps)が100未満を評点5、

12

100以上、200未満を評点4、200以上、300未満を評点3、300以上、400未満を評点2、400以上を評点1とした。すなわち、めっき剥離の無いものが評点5で、評点1になるに従いめっき剥離量が多くなる。

【0060】表2に、上記で得られためっき密着性の評価結果を示す。

(比較例6～8)表1に示す組成になる極低炭素冷延鋼板を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板、電気Zn-Ni合金めっき鋼板および電気Zn-Fe合金めっき鋼板に関して前記した方法と同様の方法でスポット溶接性、めっき密着性を評価した。

【0061】表3に、得られた評価結果を示す。表2および表3に示すように、Bおよび/またはPを所定量含有する鋼板を用い、さらにめっき付着単位面積当たりのめっき層中の総Al量、めっき付着単位面積当たりのFe-Al金属間化合物中のAl量およびめっき付着単位面積当たりのめっき付着量の3者を規定した本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、従来の溶融亜鉛めっき鋼板に比べ優れたスポット溶接性およびめっき密着性を有する。

【0062】また、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、優れたスポット溶接性を有すると共に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、電気Zn-Ni合金めっき鋼板および電気Zn-Fe合金めっき鋼板に対して、優れためっき密着性を有する。

【0063】

【表1】

13
【表1】14
(mass%)

| | C | Si | Mn | P | Al | Ti | Nb | B |
|--------|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 実施例 1 | 0.0020 | 0.008 | 0.11 | 0.009 | 0.031 | 0.035 | 0.021 | 0.0004 |
| 実施例 2 | 0.0018 | 0.009 | 0.13 | 0.006 | 0.039 | 0.033 | 0.007 | 0.0002 |
| 実施例 3 | 0.0015 | 0.011 | 0.09 | 0.007 | 0.035 | 0.031 | 0.008 | 0.0006 |
| 実施例 4 | 0.0022 | 0.015 | 0.08 | 0.009 | 0.041 | 0.042 | 0.014 | 0.0008 |
| 実施例 5 | 0.0021 | 0.013 | 0.12 | 0.010 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | 0.0010 |
| 実施例 6 | 0.0019 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | 0.0015 |
| 実施例 7 | 0.0020 | 0.010 | 0.11 | 0.015 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | 0.0019 |
| 実施例 8 | 0.0016 | 0.009 | 0.13 | 0.029 | 0.039 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |
| 実施例 9 | 0.0025 | 0.008 | 0.30 | 0.048 | 0.035 | 0.042 | 0.014 | <0.0001 |
| 実施例 10 | 0.0017 | 0.008 | 0.08 | 0.011 | 0.041 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 実施例 11 | 0.0021 | 0.009 | 0.12 | 0.035 | 0.029 | 0.033 | 0.007 | 0.0005 |
| 実施例 12 | 0.0023 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.031 | 0.008 | 0.0007 |
| 実施例 13 | 0.0022 | 0.015 | 0.11 | 0.019 | 0.041 | 0.042 | 0.014 | 0.0009 |
| 実施例 14 | 0.0021 | 0.013 | 0.12 | 0.008 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | 0.0010 |
| 実施例 15 | 0.0019 | 0.011 | 0.10 | 0.012 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 実施例 16 | 0.0020 | 0.010 | 0.11 | 0.015 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | 0.0019 |
| 実施例 17 | 0.0020 | 0.013 | 0.13 | 0.008 | 0.029 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 比較例 1 | 0.0018 | 0.011 | 0.09 | 0.009 | 0.033 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 比較例 2 | 0.0015 | 0.010 | 0.08 | 0.006 | 0.031 | 0.033 | 0.007 | <0.0001 |
| 比較例 3 | 0.0022 | 0.009 | 0.12 | 0.007 | 0.039 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |
| 比較例 4 | 0.0021 | 0.008 | 0.10 | 0.009 | 0.035 | 0.042 | 0.014 | <0.0001 |
| 比較例 5 | 0.0019 | 0.008 | 0.12 | 0.008 | 0.041 | 0.081 | 0.001 | <0.0001 |
| 比較例 6 | 0.0020 | 0.009 | 0.10 | 0.008 | 0.029 | 0.035 | 0.021 | <0.0001 |
| 比較例 7 | 0.0016 | 0.011 | 0.11 | 0.009 | 0.033 | 0.033 | 0.007 | <0.0001 |
| 比較例 8 | 0.0021 | 0.015 | 0.13 | 0.006 | 0.029 | 0.031 | 0.008 | <0.0001 |

【0064】

* * 【表2】

【表2-1】

| | めっきの種類 | めっき条件 | | | | | |
|-------|---------|---|--|--|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | めっき浴中 溶解Al濃度 : N_{Al} (mass %) | めっき浴 浴温 : T_b ($^{\circ}C$) | めっき浴 侵入板温 : T_e ($^{\circ}C$) | $T_e - T_b$ ($^{\circ}C$) | $1000N_{Al} + 300$ | $1000N_{Al} + 350$ |
| 実施例1 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 490 | 20 | 455 | 505 |
| 実施例2 | 熔融亜鉛めっき | 0.135 | 460 | 480 | 20 | 435 | 485 |
| 実施例3 | 熔融亜鉛めっき | 0.170 | 480 | 495 | 15 | 470 | 520 |
| 実施例4 | 熔融亜鉛めっき | 0.148 | 455 | 480 | 25 | 448 | 498 |
| 実施例5 | 熔融亜鉛めっき | 0.150 | 455 | 490 | 25 | 450 | 500 |
| 実施例6 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 475 | 480 | 5 | 455 | 505 |
| 実施例7 | 熔融亜鉛めっき | 0.180 | 490 | 500 | 10 | 480 | 530 |
| 実施例8 | 熔融亜鉛めっき | 0.200 | 505 | 510 | 5 | 500 | 550 |
| 実施例9 | 熔融亜鉛めっき | 0.165 | 480 | 485 | 5 | 465 | 515 |
| 実施例10 | 熔融亜鉛めっき | 0.160 | 485 | 490 | 5 | 460 | 510 |
| 実施例11 | 熔融亜鉛めっき | 0.185 | 490 | 495 | 5 | 485 | 505 |
| 実施例12 | 熔融亜鉛めっき | 0.150 | 470 | 480 | 10 | 450 | 500 |
| 実施例13 | 熔融亜鉛めっき | 0.145 | 460 | 470 | 10 | 445 | 495 |
| 実施例14 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 465 | -5 | 455 | 505 |
| 実施例15 | 熔融亜鉛めっき | 0.105 | 460 | 480 | 20 | 421 | 471 |
| 実施例16 | 熔融亜鉛めっき | 0.110 | 455 | 445 | -10 | 420 | 470 |
| 実施例17 | 熔融亜鉛めっき | 0.155 | 470 | 490 | 20 | 455 | 505 |
| 比較例1 | 熔融亜鉛めっき | 0.115 | 470 | 485 | 15 | 415 | 465 |
| 比較例2 | 熔融亜鉛めっき | 0.110 | 460 | 475 | 15 | 410 | 460 |
| 比較例3 | 熔融亜鉛めっき | 0.168 | 475 | 480 | 5 | 468 | 518 |
| 比較例4 | 熔融亜鉛めっき | 0.178 | 485 | 490 | 5 | 478 | 528 |
| 比較例5 | 熔融亜鉛めっき | 0.168 | 480 | 500 | 20 | 468 | 518 |

【0065】

* * 【表3】

【表2-2】

| | 熔融亜鉛めっき層 | | | | | スポット溶接性 連続打点数 (個) | めっき 密着性 |
|-------|-----------------------------|------------------------------|--|---------------|---------------------|-------------------------|------------|
| | 付着量 : W (g/m^2) | 総Al量 : X (g/m^2) | Fe-Al 金属間化合物中 のAl量 : Y (g/m^2) | $X - 0.0012W$ | $Y / (X - 0.0012W)$ | | |
| 実施例1 | 75 | 0.34 | 0.19 | 0.25 | 0.76 | 4000 | 5 |
| 実施例2 | 80 | 0.21 | 0.09 | 0.11 | 0.79 | 3900 | 5 |
| 実施例3 | 50 | 0.29 | 0.15 | 0.23 | 0.65 | 4200 | 5 |
| 実施例4 | 70 | 0.23 | 0.08 | 0.15 | 0.65 | 4600 | 6 |
| 実施例5 | 65 | 0.21 | 0.10 | 0.13 | 0.76 | 4100 | 6 |
| 実施例6 | 70 | 0.26 | 0.13 | 0.18 | 0.74 | 4300 | 5 |
| 実施例7 | 90 | 0.40 | 0.26 | 0.29 | 0.89 | 3800 | 5 |
| 実施例8 | 60 | 0.45 | 0.33 | 0.38 | 0.87 | 4400 | 6 |
| 実施例9 | 75 | 0.29 | 0.12 | 0.20 | 0.60 | 4800 | 5 |
| 実施例10 | 40 | 0.26 | 0.14 | 0.21 | 0.66 | 4500 | 5 |
| 実施例11 | 75 | 0.36 | 0.11 | 0.27 | 0.41 | 5000 | 5 |
| 実施例12 | 100 | 0.29 | 0.13 | 0.17 | 0.76 | 4000 | 5 |
| 実施例13 | 70 | 0.21 | 0.04 | 0.13 | 0.32 | 4700 | 5 |
| 実施例14 | 75 | 0.34 | 0.25 | 0.25 | 1.00 | 3000 | 5 |
| 実施例15 | 80 | 0.18 | 0.07 | 0.08 | 0.83 | 3300 | 3 |
| 実施例16 | 70 | 0.17 | 0.09 | 0.09 | 1.05 | 3100 | 4 |
| 実施例17 | 75 | 0.34 | 0.19 | 0.25 | 0.76 | 3200 | 5 |
| 比較例1 | 60 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | 0.71 | 4300 | 2 |
| 比較例2 | 80 | 0.12 | 0.01 | 0.02 | 0.42 | 1400 | 1 |
| 比較例3 | 70 | 0.28 | 0.18 | 0.20 | 0.92 | 1600 | 5 |
| 比較例4 | 85 | 0.35 | 0.24 | 0.25 | 0.97 | 1800 | 5 |
| 比較例5 | 60 | 0.29 | 0.20 | 0.22 | 0.82 | 1400 | 5 |

備考) *: めっき付着単位面積当たりの量を示す。

【0066】

※ ※ 【表4】

【表3】

| | めっきの種類 | めっき層 | スポット溶接性 | めっき密着性 |
|------|--------------|-------------------------------|--------------|--------|
| | | 付着量: W (g/m ²) | 連続打点数 (個) | |
| 比較例6 | 合金化熔融亜鉛めっき | 60 | 4400 | 3 |
| 比較例7 | 電気Zn-Ni合金めっき | 30 | 4300 | 4 |
| 比較例8 | 電気Zn-Fe合金めっき | 30 | 3900 | 3 |

備考) *: めっき付着単位面積当たりの量を示す。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、従来問題となっていた熔融亜鉛めっき鋼板のスポット溶接性の問題を解決し、スポット溶接性およびめっき密着性のいずれにも優れた熔融亜鉛めっき鋼板を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

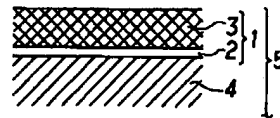
【図1】熔融亜鉛めっき時の熔融亜鉛めっき層の層構造を示す縦断面図である。

*【符号の説明】

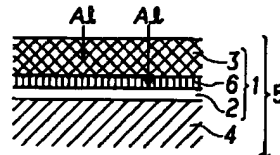
- 1 めっき層
- 2 Fe-Al金属間化合物(: Fe-Al合金層)
- 3 亜鉛層(η 相)
- 4 素地鋼板(: 素材鋼板)
- 5 熔融亜鉛めっき鋼板
- 6 Fe-Zn金属間化合物(: Fe-Zn合金層)

【図1】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 2 2 C 38/14

C 2 2 C 38/14

(72)発明者 加藤 千昭

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 石井 和秀

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 池田 倫正

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA05 AA23 AB07 AB13

AB35 AC13 AE02 AE03 AE12

AE23